

glandin biosynthesis [J]. *Chem Res Toxicol*, 2010, 23 (1): 240-250.

[6] Choudhary M I, Azizuddin, Jalil S, *et al.* Antiinflammatory and lipoxygenase inhibitory compounds from vitex agnus-castus [J]. *Phytother Res*, 2009, 23(9): 1336-1339.

[7] 佟永春, 刘雅茹, 何蕾, 等. 水母雪莲内生真菌 *Alternaria sp.* 的次级代谢产物鉴定 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(7): 64-67.

[8] Fu P, MacMillan J B. Thiasporines A-C, thiazine and thiazole derivatives from a marine-derived actinomycetospora chlora [J]. *J Nat Prod*, 2015, 78(3): 548-551.

[9] 王发左, 朱天骄, 张敏, 等. 海洋真菌 *Rhizopus sp.* 2-PDA-61 化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2011, 23(2): 199-201, 266.

[10] Taneyama M, Yoshida S, Kobayashi M, *et al.* Isolation of norbergenin from *Saxifraga stolonifera* [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22(4): 1053-1054.

[11] Zhong X N, Otsuka H, Ide T, *et al.* Hydroquinone glycosides from leaves of *Myrsine seguinii* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49 (7): 2149-2153.

[12] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册第七分册, 核磁共振波谱分析 (第二版) [M]. 北京: 化学出版社, 1999.

[13] Latté K P, Kaloga M, Schäfer A, *et al.* An ellagitannin, n-butyl gallate, two aryltetralin lignans, and an unprecedented diterpene ester from *Pelargonium reniforme* [J]. *Phytochemistry*, 2008, 69(3): 820-826.

[14] 王兆全, 王先荣, 董金广, 等. 线纹香茶菜化学成分的研究 [J]. 华西药理学杂志, 1987(1): 115-117.

独一味化学成分的研究

潘正¹, 向浏欣², 刘圣蓉², 高运玲^{2*}

(1. 重庆医科大学中医药学院, 重庆 400016; 2. 重庆邮电大学生物信息学院, 重庆 400065)

摘要: **目的** 研究独一味 *Lamiophlomis rotata* (Benth.) Kudo 的化学成分。**方法** 独一味的 50% 乙醇提取液采用硅胶、ODS、Sephadex LH-20 进行分离纯化, 根据理化性质及波谱数据鉴定所得化合物的结构。**结果** 从中分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为去咖啡酰基类叶升麻苷 (1)、markhamioside A (2)、gentioside (3)、6-*O*-乙酰山栀苷甲酯 (4)、phloyoside I (5)、7, 8-dehydropenstemoside (6)、phlorigidoside C (7)、β-胡萝卜素 (8)、咖啡酸 (9)、棕榈酸 (10)。**结论** 化合物 1~3 首次从该植物中分离得到。

关键词: 独一味; 化学成分; 分离鉴定

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1001-1528(2018)03-0629-04

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2018.03.025

Chemical constituents from *Lamiophlomis rotata*

PAN Zheng¹, XIANG Liu-xin², LIU Sheng-rong², GAO Yun-ling^{2*}

(1. Department of Traditional Chinese Medicine, Chongqing Medical University, Chongqing 400016, China; 2. College of Bio-Information, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065, China)

ABSTRACT: **AIM** To study the chemical constituents from *Lamiophlomis rotata* (Benth.) Kudo. **METHODS** The 50% ethanol extract from *L. rotata* was isolated and purified by silica, ODS and Sephadex LH-20, then the structures of obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectral data. **RESULTS** Ten compounds were isolated and identified as decaffeoylacteoside (1), markhamioside A (2), gentioside (3), 6-*O*-acetylshanzhiside methyl ester (4), phloyoside I (5), 7, 8-dehydropenstemoside (6), phlorigidoside C (7), β-daucosteol (8), caffeic acid (9), *n*-hexadecanoic acid (10). **CONCLUSION** Compounds

收稿日期: 2017-07-18
基金项目: 重庆市教委科学技术研究基金资助项目 (KJ1400433); 重庆市科委基金资助项目 (cstc2014jcyj1004); 重庆市卫生计生委中医药科技项目 (ZY201602066)
作者简介: 潘正 (1976—), 男, 副教授, 研究方向为中药成分的分离纯化及质量控制。Tel: (023) 65712062, E-mail: panzheng-business@aliyun.com
* 通信作者: 高运玲 (1978—), 女, 副教授, 研究方向为中药成分的分离纯化。Tel: (023) 62460536, E-mail: gaoyl1@cqupt.edu.cn

1-3 are isolated from this plant for the first time.

KEY WORDS: *Lamiophlomis rotata* (Benth.) Kudo; chemical constituents; isolation and identification

独一味 *Lamiophlomis rotata* (Benth.) Kudo 为唇形科植物,以干燥地上部分入药,是藏、蒙、纳西族等少数民族常用草药,具有止血、镇痛消肿、活血化瘀、续筋接骨等功效^[1]。《晶珠本草》^[2]对独一味的性味作了记载:“山生甘、苦”,其功能主治描述如下:“固精髓,引流黄水,山生独一味治风病”。独一味主要含有黄酮、环烯醚萜、苯乙醇苷、挥发油及其他成分^[3-4],研究表明黄酮和苯乙醇苷具有抗血小板活性功能^[5]。前期发现独一味具有抗血小板聚集活性,为阐明其止血抗凝活性成分奠定基础,本实验进一步对其化学成分进行研究,从中分离得到10个化合物,其中化合物**1-3**均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

AVANCE 500 MHz 核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司);中高压柱层析系统(AKTA Purifier 100,美国 GE 公司);柱色谱硅胶和薄层硅胶(青岛海洋化工厂);ODS C₁₈反相层析硅胶(日本 YMC 公司);Sephadex LH-20(瑞典 Pharmacia 公司)。氘代甲醇(CD₃OD, 99.8%)、重水(D₂O, 99.9%) (北京京云重轻科技有限公司)。独一味药材购于甘肃那曲,经重庆邮电大学生物信息学院刘毅副教授鉴定,为唇形科独一味属植物 *Lamiophlomis rotata* (Benth.) Kudo 的干燥全草。

2 提取与分离

取独一味干燥地上部分约 5.0 kg,粉碎,用 95% 乙醇 80 ℃回流提取 3 次,每次 1.0 h,减压回收乙醇得浸膏,加入适量水混悬后,分别用石油醚、乙酸乙酯进行萃取。水相经 Dianion HP-20 柱,依次用水及 30%、50%、95% 乙醇洗脱,分别得洗脱物 32.54 g、47.11 g、24.32 g。取 50% 乙醇洗脱物经 CHCl₃-CH₃OH-H₂O 梯度洗脱,反复 ODS C₁₈和 Sephadex LH-20 纯化,得化合物**1**(12 mg)、**2**(11 mg)、**3**(8 mg)、**4**(10 mg)、**5**(18 mg)、**6**(10 mg)、**7**(16 mg)、**8**(12 mg)、**9**(13 mg)、**10**(15 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**:淡黄色粉末, C₂₀H₃₀O₁₂, ESI-MS m/z : 485 [M + Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.60 (1H, d, J = 5.8 Hz, H-2), 6.50 (1H, d, J = 5.8 Hz, H-6), 5.11 (1H, s, rha-H-1''), 4.65

(1H, d, J = 9.0 Hz, H-1'), 1.26 (3H, d, J = 6.0 Hz, rha-H-6'')。¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 134.9 (C-1), 117.6 (C-2), 146.6 (C-3), 145.1 (C-4), 128.0 (C-5), 116.8 (C-5), 121.7 (C-6), 37.0 (C-7), 72.6 (C-8), 104.6 (C-1'), 76.1 (C-2'), 84.9 (C-3'), 70.5 (C-4'), 78.3 (C-5'), 63.1 (C-6'), 103.2 (C-1''), 72.7 (C-2''), 72.8 (C-3''), 74.4 (C-4''), 70.6 (C-5''), 18.3 (C-6'')。以上数据与文献[6-7]一致,故鉴定为去咖啡酰基类叶升麻苷。

化合物**2**:淡黄色粉末, C₂₅H₃₈O₁₆, ESI-MS m/z : 594 [M + Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.62 (1H, d, J = 5.8 Hz, H-2), 6.53 (1H, d, J = 5.8 Hz, H-6), 5.11 (1H, s, rha-H-1''), 4.92 (1H, d, J = 2.0 Hz, api-H-1'''), 4.65 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-1'), 1.26 (3H, d, J = 6.0 Hz, rha-H-6'')。¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 131.5 (C-1), 117.1 (C-2), 144.4 (C-3), 145.9 (C-4), 116.3 (C-5), 121.3 (C-6), 72.9 (C- α), 36.5 (C- β), 102.9 (Glc-1'), 76.8 (Glc-2'), 84.1 (Glc-3'), 70.3 (Glc-4'), 78.0 (Glc-5'), 62.5 (Glc-6'), 104.2 (Rha-1''), 74.9 (Rha-2''), 72.0 (Rha-3''), 73.9 (Rha-4''), 70.5 (Rha-5''), 17.8 (Rha-6''), 110.9 (Api-1'''), 77.9 (Api-2'''), 80.5 (Api-3'''), 75.1 (Api-4'''), 65.7 (Api-5''')。以上数据与文献[8]一致,故鉴定为 markhamioside A。

化合物**3**:白色粉末, C₁₇H₂₄O₁₁, ESI-MS m/z : 427 [M + Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 1.28 (3H, s, -OCH₃), 5.58 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-6), 4.53 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-7), 3.68 (3H, s, -OCH₃), 4.65 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-1')。¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 93.6 (C-1), 153.7 (C-3), 111.3 (C-4), 127.6 (C-5), 142.0 (C-6), 77.1 (C-7), 72.9 (C-8), 55.4 (C-9), 14.4 (C-10), 166.8 (C-11), 98.6 (C-1'), 72.3 (C-2'), 76.0 (C-3'), 70.3 (C-4'), 77.5 (C-5'), 61.4 (C-6'), 50.3 (C-OCH₃)。以上数据与文献[9]一致,故鉴定为 gentioside。

化合物**4**:白色粉末, C₁₉H₂₈O₁₂, ESI-MS m/z : 471 [M + Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 1.28 (3H, s, -OCH₃), 2.10 (3H, s, -COCH₃),

1.80 (1H, dd, $J = 14.0, 5.0$ Hz, H-7 α), 2.24 (1H, dd, $J = 14.0, 5.0$ Hz, H-7 β), 1.95 (1H, m, H-5), 5.06 (1H, m, H-6), 2.45 (1H, d, $J = 9.0, 4.5$ Hz, H-9), 3.68 (3H, s, -OCH₃), 4.65 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-1'). ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 93.8 (C-1), 153.2 (C-3), 111.1 (C-4), 38.9 (C-5), 78.9 (C-6), 48.6 (C-7), 79.6 (C-8), 52.4 (C-9), 18.4 (C-10), 166.4 (C-11), 98.8 (C-1'), 73.3 (C-2'), 77.0 (C-3'), 71.3 (C-4'), 77.8 (C-5'), 62.4 (C-6'), 51.3 (C-OCH₃). 以上数据与文献 [10] 一致, 故鉴定为 6-*O*-乙酰山梗昔甲酯。

化合物 5: 白色粉末, C₁₇H₂₆O₁₃, ESI-MS m/z : 461 [M + Na]⁺。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.58 (1H, s, H-3), 5.50 (1H, s, H-1), 4.73 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, H-1'), 3.78 (1H, d, $J = 4.6$ Hz, H-7), 3.58 (1H, d, $J = 4.6$ Hz, H-6), 3.62 (3H, s, -OCH₃), 3.20 ~ 3.93 (5H, H-2' ~ 6'), 2.52 (1H, s, H-9), 1.51 (3H, s, H-10)。 ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 93.1 (C-1), 153.7 (C-3), 115.1 (C-4), 64.9 (C-5), 83.6 (C-6), 74.8 (C-7), 77.3 (C-8), 57.5 (C-9), 17.2 (C-10), 168.4 (C-11), 99.6 (C-1'), 74.3 (C-2'), 78.3 (C-3'), 71.6 (C-4'), 79.6 (C-5'), 62.8 (C-6'), 51.9 (C-OCH₃)。 以上数据与文献 [11] 一致, 故鉴定为 phloyoside I。

化合物 6: 白色粉末, ESI-MS m/z : 461 [M + Na]⁺。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.59 (1H, s, H-3), 5.94 (1H, $J = 2.5$ Hz, H-1), 4.77 (1H, s, H-1'), 5.62 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-7), 4.54 (1H, s, H-6), 3.77 (3H, s, -OCH₃), 3.32 ~ 3.97 (5H, H-2' ~ 6'), 3.23 (1H, s, H-9), 1.82 (3H, s, H-10)。 ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 94.1 (C-1), 154.5 (C-3), 110.8 (C-4), 73.3 (C-5), 77.1 (C-6), 127.1 (C-7), 143.0 (C-8), 54.6 (C-9), 14.7 (C-10), 168.4 (C-11), 51.8 (C-OCH₃), 98.6 (C-1'), 72.1 (C-2'), 76.3 (C-3'), 69.5 (C-4'), 75.2 (C-5'), 60.6 (C-6')。 以上数据与文献 [12] 一致, 故鉴定为 7, 8-dehydropenstemoside。

化合物 7: 白色粉末, ESI-MS m/z : 427 [M + Na]⁺。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.52 (1H, s, H-3), 5.24 (1H, $J = 9.8$ Hz, H-1), 4.76 (1H, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.32 (1H, brs, H-7), 3.95

(1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-6), 3.72 (3H, s, -OCH₃), 2.35 (1H, dd, $J = 9.8, 7.6$ Hz, H-9), 1.52 (3H, s, H-10)。 ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 95.5 (C-1), 154.2 (C-3), 109.2 (C-4), 38.9 (C-5), 77.5 (C-6), 64.9 (C-7), 63.1 (C-8), 45.2 (C-9), 17.7 (C-10), 168.8 (C-11), 52.8 (C-OCH₃), 98.7 (C-1'), 75.1 (C-2'), 77.3 (C-3'), 70.5 (C-4'), 78.2 (C-5'), 62.6 (C-6')。 以上数据与文献 [13] 一致, 故鉴定为 phlorigidoside C。

化合物 8: 白色固体, mp 278 ~ 280 °C。 经 TLC 展开后, 其斑点颜色及 R_f 值均与对照品完全相同, 与胡萝卜苷对照品混合后, 熔点不下降, 故鉴定为 β -胡萝卜苷。

化合物 9: 白色粉末。 ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 127.2 (C-1), 115.0 (C-2, 5), 147.5 (C-3), 144.8 (C-4), 126.4 (C-6), 149.0 (C-7), 113.8 (C-8), 170.6 (C-9)。 以上数据与文献 [14] 一致, 故鉴定为咖啡酸。

化合物 10: 白色颗粒状结晶 (石油醚-醋酸乙酯), 易溶于三氯甲烷, mp 61 ~ 62 °C, ESI-MS m/z : 256 [M]⁺。 ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 2.35 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-2), 1.63 (2H, m, H-3), 1.25 (24H, brs, H-4 ~ 15), 0.88 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-16)。 ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 180.7 (C-16), 34.1 (C-15), 31.9 (C-14), 29.6 (C-13), 29.4 (C-12), 29.3 (C-11), 29.2 (C-10), 29.0 (C-9), 24.6 (C-8), 22.7 (C-7), 14.1 (C-6)。 与棕榈酸对照品共薄层, R_f 相同, 且与对照品混合熔点不下降, 故鉴定为棕榈酸。

参考文献:

- [1] 潘 正. 基于 ITS2 条形码和代谢组学技术的藏药独一味品质评价研究[D]. 成都: 成都中医药大学, 2015.
- [2] 张娟红, 徐雨婷, 王 荣, 等. 藏药独一味生药学及化学成分研究进展[J]. 兰州大学学报 (医学版), 2015, 41 (5): 57-62.
- [3] Fan P C, Ma H P, Hao Y, *et al.* A new anti-fibrinolytic hemostatic compound 8-*O*-acetyl shanzhiside methylester extracted from *Lamiophlomis rotata*[J]. *J Ethnopharmacol*, 2016, 187: 232-238.
- [4] Fan H, Li T F, Gong N, *et al.* Shanzhiside methylester, the principle effective iridoid glycoside from the analgesic herb *Lamiophlomis rotata*, reduces neuropathic pain by stimulating spinal microglial β -endorphin expression [J]. *Neuropharmacology*, 2016, 101: 98-109.

[5]

Campo G, Marchesini J, Bristot L, *et al.* The in vitro effects of verbascoside on human platelet aggregation[J]. *J Thromb Thrombolysis*, 2012, 34(3): 318-325.

[6]

薛恒跃, 王钢力, 李 萍, 等. 萝卜秦艽化学成分的研究(Ⅳ)[J]. 中国药学杂志, 2008, 43(10): 739-741.

[7]

李医明, 蒋山好, 高文运, 等. 玄参中的苯丙素苷成分[J]. 中草药, 1999, 30(7): 487-490.

[8]

Kanchanapoom T, Kasai R, Yamasaki K. Phenolic glycosides from *Markhamia stipulata*[J]. *Phytochemistry*, 2002, 59(5): 557-563.

[9]

Popov S, Marekov N. A new iridoid precursor of gentiopicroside[J]. *Phytochemistry*, 1971, 10: 3077-3079.

[10]

余振喜, 王钢力, 边巴次仁, 等. 萝卜秦艽化学成分的研究 I [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(8): 656-658.

[11]

杨永利, 郭守军, 孙 坤, 等. 中药糙苏亲水性化学成分的研究[J]. 兰州大学学报 (自然科学版), 2004, 40(2): 67-71.

[12]

张 超. 藏药螃蟹甲的化学成分研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2011.

[13]

Takeda Y, Matsumura H, Masuda T, *et al.* Phlorigidiosides A-C, iridoid glucosides from *Phlomis rigida*[J]. *Phytochemistry*, 2000, 53(8): 931-935.

[14]

郭林新, 马养民, 乔 珂, 等. 三叶木通化学成分及其抗氧化活性[J]. 中成药, 2017, 39(2): 338-342.

扭肚藤 UPLC 指纹图谱建立及 2 种成分测定

胥爱丽^{1,2}, 毕晓黎², 刘布鸣³, 江洁怡², 陈 昭², 丁 平¹

[1. 广州中医药大学, 广东 广州 510006; 2. 广东省中医药工程技术研究院 (广东省中医药研究开发重点实验室), 广东 广州 510095; 3. 广西中医药研究院 (广西中药质量标准研究重点实验室), 广西 南宁 530022]

摘要: **目的** 建立扭肚藤 *Jasminum elongatum* (Bergium) Wild. UPLC 指纹图谱, 并测定异绿原酸 B 和咖啡酸甲酯的含有量。**方法** 扭肚藤甲醇提取物的分析采用 Agilent Eclipse XDB-C₁₈ 色谱柱 (2.1 mm × 100 mm, 1.7 μm); 乙腈-0.1% 甲酸为流动相, 梯度洗脱; 体积流量 0.5 mL/min; 柱温 25 ℃; 检测波长 260 nm。**结果** 10 批样品指纹图谱中有 18 个共有峰, 相似度均大于 0.85。异绿原酸 B 和咖啡酸甲酯分别在 7.67 ~ 38.35 μg/mL ($R^2 = 0.999\ 4$) 和 9.60 ~ 96.0 μg/mL ($R^2 = 0.999\ 7$) 范围内线性关系良好, 平均加样回收率分别为 98.61%、99.09%, RSD 分别为 0.84%、1.25%。**结论** 该方法稳定可靠, 可用于扭肚藤的质量控制。

关键词: 扭肚藤; UPLC 指纹图谱; 异绿原酸 B; 咖啡酸甲酯

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1001-1528(2018)03-0632-06
doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2018.03.026

Establishment of UPLC fingerprints of *Jasminum elongatum* and determination of two constituents

XU Ai-li^{1,2}, BI Xiao-li², LIU Bu-ming³, JIANG Jie-yi², CHEN Zhao², DING Ping¹

[1. Guangzhou University of Chinese Medicine, Guangzhou 510006, China; 2. Guangdong Provincial Research Institute of Traditional Chinese Medicine Manufacturing (Guangdong Provincial Key Laboratory of Research and Development of Traditional Chinese Medicine), Guangzhou 510095, China; 3. Guangxi Institute of Traditional Chinese Medicine & Pharmaceutical Sciences (Guangxi Key Laboratory of Traditonal Chinese Medicaine Quality Stardands), Nanning 530022, China]

ABSTRACT: **AIM** To establish the UPLC fingerprints of *Jasminum elongatum* (Bergium) Wild. and to deter-

收稿日期: 2017-07-10
基金项目: 广西中药质量标准研究重点实验室开放课题资助项目 (201402); 广东省科技计划项目 (2017A070701017, 2015B070701010); 佛山市科技创新专项资金 (2013GQ100032)
作者简介: 胥爱丽 (1981—), 女, 博士生, 研究方向为中药质量评价。Tel: (020) 83482098, E-mail: xal555@163.com
*** 通信作者:** 丁 平 (1965—), 女, 研究员, 博士生导师, 研究方向为中药资源及质量评价。Tel: 13533711876, E-mail: dingpinggz@126.com